

論文 高炉スラグ微粉末を多量に使用したコンクリートへの亜硝酸リチウムの添加が諸特性に与える影響

村田 英生*1・山田 悠二*2・湯地 輝*3・樫原 弘貴*4

要旨: カーボンニュートラルの達成に向けて、高炉スラグ微粉末を多量に使用することで製造時の CO₂ 排出量を減らした低炭素型コンクリートの開発が積極的に行われてきているが、強度発現性や耐久性の低下が懸念される。そこで本研究では、高炉スラグ微粉を多量に使用したコンクリートの耐久性を向上させることを目的に亜硝酸リチウムを添加し、諸特性について検討した。その結果、亜硝酸リチウムを添加した低炭素型コンクリートは添加しないものと比べて、強度特性、中性化に対する抵抗性および炭素固定化能力、腐食に対する抵抗性が改善されることが明らかとなった。

キーワード: 高炉スラグ微粉末, 亜硝酸リチウム, 低炭素, 強度, 中性化, 炭素固定, 腐食特性

1. はじめに

我が国ではカーボンニュートラルの実現に向け、CO₂ の排出量の削減や吸収の技術が求められている。セメント・コンクリート産業における取組みとして、低炭素型コンクリートの開発が進められている。コンクリートセクターにおける CO₂ 排出量の多くがポルトランドセメントの製造によるものであるため、ポルトランドセメントの代替としてフライアッシュや高炉スラグ微粉末（以下 BFS と記す）等の結合材を多量使用すると共に、CO₂ の固定化を促進する方法が代表的である¹⁾。

高炉セメント B 種（置換率:30~60%）の製造時の CO₂ 排出量はポルトランドセメントの半分程度であり、BFS の置換率を上げることにより、CO₂ 排出量を低減することが期待される。しかし、単位セメント量の大幅な低減による強度発現性の低下やアルカリ供給量の低減による中性化抵抗性の低下が懸念される²⁾。既往の研究として強度発現性については、セッコウの添加や水結合材比の低減によって改善するなどの研究^{3), 4)} が行われており、中性化抵抗性に関しては実構造物における普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種における中性化深さは同程度であると報告されている⁵⁾。一方、高炉セメント C 種（置換率:60~70%）以上の置換率のコンクリートにおいては懸念事項に対する有効的な対策に関する知見は少ない。

著者らの研究グループでは、亜硝酸リチウム（以下 LiNO₂ と記す）を用いることで鉄筋防錆効果や中性化抵抗性の向上に寄与することを確認している^{6), 7)}。しかし、単位セメント量を大幅に低減し、高炉セメント C 種以上に BFS を使用したコンクリートにおいて、LiNO₂ が及ぼ

す影響について検討できていない。

以上を踏まえ本研究では、BFS を多量に使用した低炭素型コンクリートおよび LiNO₂ を添加した低炭素型コンクリートの諸特性として強度特性、中性化特性および炭素固定化特性、腐食特性について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究で使用した材料の諸元を表-1 に示す。結合材として、普通ポルトランドセメント（記号: OPC, 密度: 3.16g/cm³）および高炉スラグ微粉末 4000 ブレーン（記号: BFS, 密度: 2.91g/cm³）を使用した。化学混和剤は高性能 AE 減水剤（記号: SP）と AE 剤（記号: Ad）を使用した。LiNO₂ 水溶液は LiNO₂ 濃度 40% のものを使用した。

表-1 材料物性値

種類	材料記号	密度 (g/cm ³)	備考
普通ポルトランドセメント	OPC	3.16	JIS R 5210
高炉スラグ微粉末4000	BFS	2.91	JIS A 6206
海砂	S	2.60*	唐津市産
碎石	G	2.72*	山口市産
高性能AE減水剤	SP	—	混和剤
AE助剤	Ad		
亜硝酸リチウム	LiNO ₂	1.25	濃度 40%

*表乾密度

*1 山口大学 工学部社会建設工学科 (学生会員)

*2 山口大学 工学部社会建設工学科講師 博士 (工学) (正会員)

*3 東洋建設 (株) 研究統括部・美浦 博士 (工学) (正会員)

*4 福岡大学 工学部社会デザイン工学科准教授 博士 (工学) (正会員)

表-2 配合表

配合	W/B (%)	s/a (%)	単体量(kg/m ³)						SP (B×%)	Ad (B×%)	実測スランプ (cm)	実測空気量 (%)
			W	C	BFS	S	G	LiNO ₂				
50-0	50	46	157	157	157	824	1010	0	1.0	0.002	22	5.2
80-0		47	157	63	251	839	988	0	0.3		24	3
80-10			141			824	970	16			16.5	5.3
80-20			126			809	952	31			15.5	3

2.2 配合

本研究で使用した配合を表-2に示す。配合名は【BFS置換率-LiNO₂置換率】を表す。なお、BFSは普通ポルトランドセメントに質量置換し、LiNO₂は単位水量に対する置換を行った。50-0は高炉セメントB種相当であり、一般的に構造物に用いられている配合を想定している。その他は、BFS置換率を80%とし、LiNO₂置換率を変化させた。目標空気量は4.5±1.5%とした。コンクリートの配合は、BFSの置換による効果を検討するため、水結合材比(W/B)を50%と一定にした。

2.3 強度試験

圧縮強度試験をJIS A 1108、静弾性係数試験はJIS A 1149に従って実施した。圧縮強度試験の材齢は7, 28, 91, 182日とした。静弾性係数試験は、材齢28日時点で実施した。円柱供試体(φ100×200mm)を各水準で3体ずつ作製し、平均した値を圧縮強度とした。養生は水中養生(20±2℃)を7日間行った後に、気中養生を温度(20±4℃)、相対湿度(60±5%)で行った。

2.4 促進中性化試験

(1) 試験体概要

促進中性化試験をJIS A 1153に従い、促進条件は温度(20±2℃)、相対湿度(60±5%)、二酸化炭素濃度(5±0.2%)で行った。使用した供試体を写真-1に示す。角柱供試体(100×100×400mm)を使用し、強度試験体と同様に水中養生7日後、気中養生21日を行った。養生後、湿式のコンクリートカッターで供試体を切断し、角柱供試体(100×100×100mm)とした。曝露面は側面の一面のみとし、その他の面はエポキシ樹脂で被覆した。

中性化深さの測定は、角柱供試体を半分に割裂し、直ちに破断面へフェノールフタレイン溶液を吹きかけ、未着色部分を中性化深さとして計測した。中性化深さは割裂面(暴露面)の一方方向に対して5点、計10点ノギスを用いて測定し、その平均値とした。促進開始材齢は28日であり、促進開始後は28日、56日、182日で測定した。

(2) 炭素固定化量測定試験

炭素固定化量は中性化部分と未中性化部分の全炭素(TC)の差より算出した。TCの測定方法の概要を図-1



写真-1 促進中性化供試体

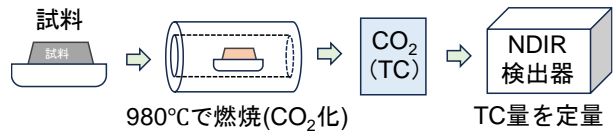


図-1 TC法概要図

に示す。試料を燃焼管(980℃)に注入し、燃焼あるいは分解により発生したCO₂を非分散型赤外線式ガス分析部(NDIR)で検出をした。試料は中性化部分と未中性化部分からそれぞれ切り出し、粗骨材を取り除き粉砕機で150μm粉砕した試料から3試料を採取し測定を行った。

2.5 腐食試験

(1) 試験体概要

試験体の作製に用いたコンクリートの配合条件は表-2と同様であるが、腐食を促進させるためCl⁻濃度が5kg/m³になるようNaClを外添加した。供試体の概要を図-2に示す。φ13×70mmの丸鋼鉄筋を純かぶり23mmになるように角柱供試体(100×100×45mm)を作製した。この時、骨材の分布が及ぼす影響を除外するために打設面と底面の間に鉄筋が配置されるように打設を行った。

試験体の養生については、湿布養生を7日間行った後、21日の気中養生を行った。また試験体は、曝露を行う試験面以外はエポキシ樹脂で被覆した。試験体の曝露は飽和塩化カリウム水溶液を使用した飽和塩法によって湿度を保持した容器内で実施した。曝露の様子を写真-2に示す。密閉された容器の中心に飽和塩化カリウム水溶液

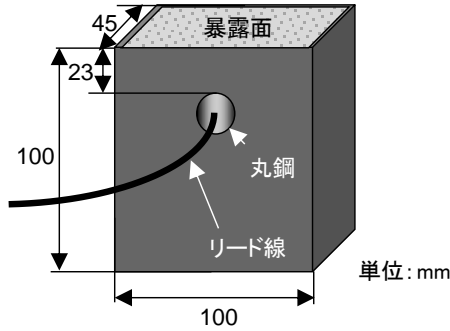


図-2 腐食試験供試体概要

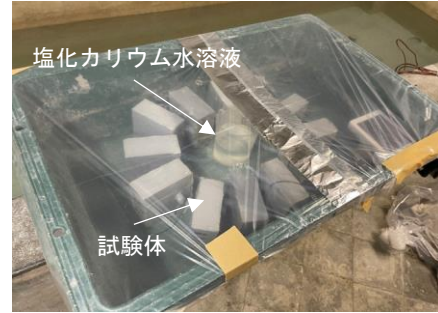


写真-2 曝露の様子

を設置した。飽和塩化カリウムは水と塩化カリウムを75:25の割合で混合して作製した。供試体は塩化カリウム水溶液が入った容器の周りに等間隔で配置した。容器内の温度は $20 \pm 4^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 4\%$ とした環境とした。

(2) 自然電位測定

自然電位は JSCE-E 601-2018 に従い、供試体内部の鉄筋の腐食状況を確認するため、1週間に1度計測を行った。測定は、計測用リード線を介してデジタルマルチメータ及び飽和塩化銀ガラス電極を用いて行った。各供試体、中央部と端部の中央位置2点を計測箇所とした。本実験で使用した照合電極は飽和塩化銀電極であるため、以下の式(1)より、読み取り値から補正を行った。

$$E_{CSE} = E_{SSE} - 120 - 2.00 (t - 25) \quad (1)$$

ここに、 E_{CSE} ：飽和硫酸銅電極を使用した場合の自然電位、 E_{SSE} ：飽和塩化銀電極を使用した場合の自然電位、 t ：測定時の温度である。

3. 実験結果および考察

3.1 強度試験結果

圧縮強度試験結果と強度伸び率をそれぞれ図-3、4に示す。材齢28日までは、80-0は50-0と比べて6割程度に低下し、28日以降は7割程度となった。単位セメント量の大幅な低減による強度発現性の低下が顕著に表れた結果となった。一方、 LiNO_2 を添加した場合、材齢7日では50-0よりも若干強度が高くなった。材齢28日以降、80-10では50-0の9割程度、80-20では同等の強度となった。この要因として、 LiNO_2 は保水性を有することが報告されていることから、内部養生効果を発揮したことや、 Li の水和によるものなどが考えられる^{7)、8)}。強度が増大したメカニズムについては不明瞭な点が多いため、微細構造を含めた詳細な検討を今後も継続することで明らかとしたい。強度伸び率は80-0を除くケースにおいて材齢が増すにつれて低下している。 LiNO_2 を添加することにより強度伸び率は50-0と同じ傾向を示した。また、材齢7-28日において LiNO_2 を添加したコンクリートは値が低いこれは内部養生効果によって初期強度が高く

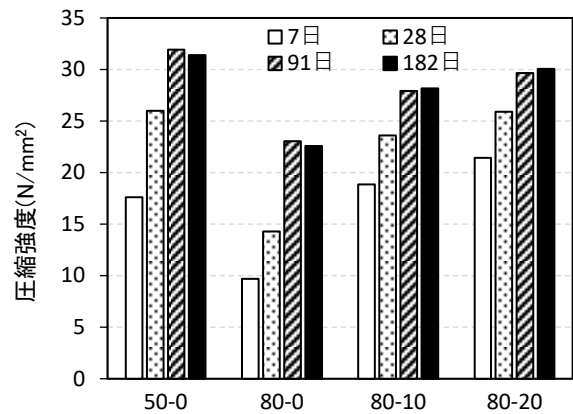


図-3 圧縮強度

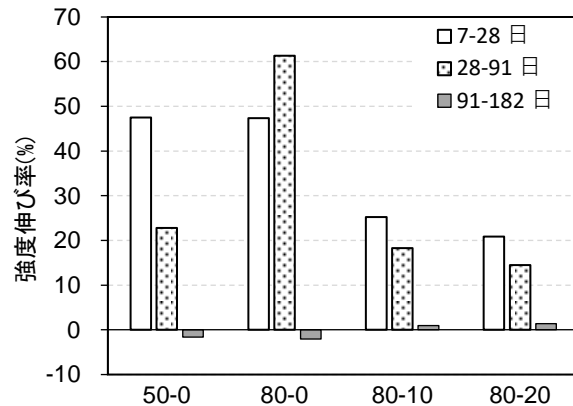


図-4 強度伸び率

なったことにより強度伸び率が低くなったと考えられる。材齢91-182日ではすべてのケースで強度伸び率が大幅に低下している。橋本ら⁹⁾はBFSを68.5%と88.5%置換したコンクリートを暴露環境下で91日養生と11年養生の強度試験を行った。その結果、どちらも圧縮強度の上昇が確認された。本研究との違いとして養生方法が挙げられ、暴露環境下は水分供給がなされていた。水分供給を起因とする再水和が強度の増加に寄与することが報告されている¹⁰⁾。気中養生では再水和が発生せず、材齢91-182日において強度が上昇しなかったと考えられる。また、80-0は50-0と比べて強度伸び率の著しい低下が示された。BFSが普通ポルトランドセメントよりも養生の影

響を大きく受けると報告¹¹⁾されており、BFSの置換率を高めたコンクリートはより水分供給による再水和が重要であることが示唆されたと考えられる。一方、LiNO₂を添加したコンクリートは強度伸び率の低下が抑えられた。これはLiNO₂の保水効果による影響であると考えられる。

養生期間28日におけるヤング係数と強度の関係を図-5に示す。なお、図中の曲線は道路橋示方書¹²⁾に記載される「コンクリートのヤング係数(N/mm²)」を基に作成したものである。LiNO₂を使用した配合では、この曲線の近傍にプロットされており、また50-0と同様の位置にあった。したがって、力学的特性の観点からは、BFSをセメント代替で多量に置換してLiNO₂を添加したコンクリートにおいても、一般的なコンクリートと同様に構造体へ使用できると考えられる。

3.2 中性化試験結果

中性化深さを図-6示す。中性化深さは50-0と比較して80-0ではいずれの材齢においても大きな値を示した。特に材齢56日から材齢182日にかけて中性化深さの増加が大きく、材齢182日では50-0と比べて25mm程度大きくなった。これは、単位セメント量の低減に伴いCa(OH)₂の生成量が少なくケイ酸カルシウム水和物(以下、C-S-Hと記す)のCa/Si比が低いことによって生成される炭酸カルシウムが安定性の低いバテライトになりやすくなり、中性化が進行する原因になったと考えられる¹³⁾。80-10および80-20では、80-0と比べて全材齢で中性化深さは低下し、材齢182日では80-10で10mm程度、80-20では16mm程度低下した。このことから、LiNO₂の添加によって中性化の抑制を図ることができるとともに、抑制効果はLiNO₂の添加率に依存することが確認できた。Hazeharaらは、LiNO₂をモルタルに添加した場合に、Ca(OH)₂がCO₂により消費されても、LiOHが生成されることによってモルタル内部のpHが維持されることを指摘している⁷⁾。このことから、コンクリートを用いた本検討においても同様の機構によってpHが維持されたため、中性化が抑制されたものと考えられる。

3.3 炭素固定化量の測定結果

炭素固定化量を図-7示す。促進材齢28日では、50-0が最も炭素固定化量が大きく、BFSを80%置換した配合はLiNO₂の添加の有無や添加率に関わらず概ね同等となった。50-0の炭素固定化量が大きくなった要因として、BFS置換率をもっとも低く、他の配合に比べてセメントを多く使用しているため、セメント由来のCa含有量が多くなったことでCaCO₃が生成されやすくなったものと考えられる。促進材齢56日以降では、80-20において50-0と同等の炭素固定化量となった。これは、材齢56日以降においてコンクリート中のLiOHの炭酸化が顕著となってLiCO₃が生成したためと考えられる⁷⁾。LiNO₂の

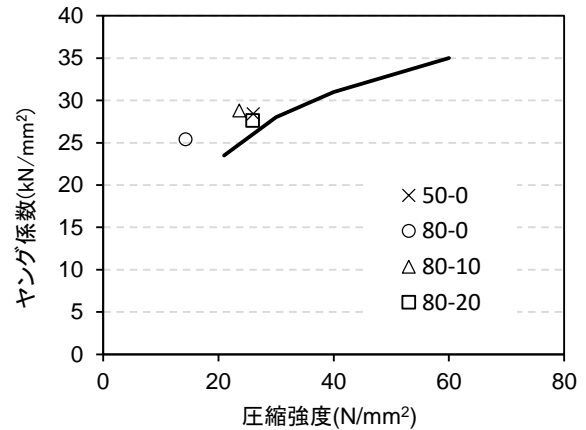


図-5 静弾性係数と圧縮強度の関係

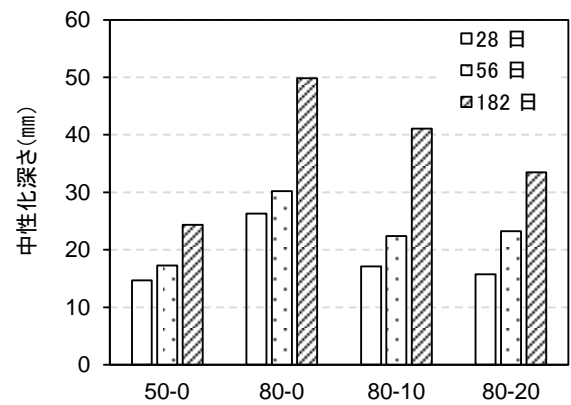


図-6 中性化深さ

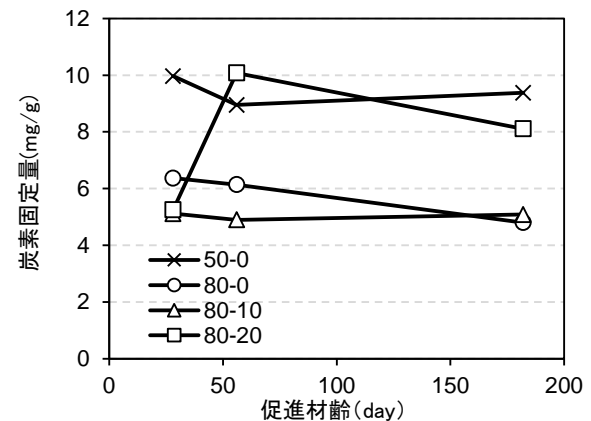


図-7 炭素固定量

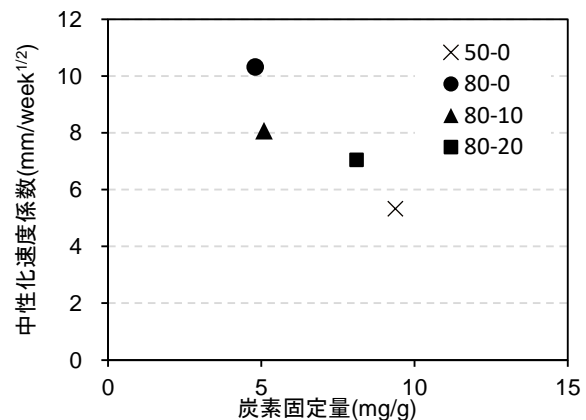


図-8 中性化速度係数と炭素固定量

添加率の影響に着目すると、10%添加では促進材齢 182 日までに炭素固定量はあまり増大しなかった。20%添加では促進材齢 56 日以降において顕著な効果が表れたことより、LiNO₂ の添加率によって効果が表れるまでに促進材齢が必要になることが考えられる。より長期的な検討を今後も継続することで明らかとしたい。

中性化速度係数と炭素固定量の関係を図-8 に示す。既往の研究¹⁴⁾を参照し中性化速度係数は、中性化促進試験により得られたすべての測定材齢の中性化深さを用いて \sqrt{t} 則との関係から最小二乗法を用いて算出した。中性化の進行が遅く、炭素固定量が多いコンクリートは耐久性と炭素固定能力の両立の観点から、理想的であると考えられる。50-0 と比べ 80-0 では、中性化抵抗性、炭素固定能力の双方が低下した。これは単位セメント量を減らし、BFS を多量に置換した影響であると考えられる。一方、LiNO₂ を添加した場合は添加率の増大に伴って 50-0 のプロットの位置に近づいてきており、BFS に多量に置換した場合においても中性化抵抗性および炭素固定能力の向上に効果があることを確認した。

3.4 鉄筋腐食試験結果

自然電位の経時変化を図-9 に示す。電位は 50-0 と比較して 80-0 は大きく卑の値を示した。これはセメント量の低減に伴って、鉄筋近傍の pH が低下したことによって不動態皮膜が十分に生成されなかったことや、緻密性の低下にともなって物質移動抵抗性が低下したことなどが考えられる。一方で、LiNO₂ を添加した場合、自然電位は 80-0 と比べて貴の値を示す結果となり、80-10 は 50-0 と同程度、80-20 ではもっとも貴の値を示した。これは、LiNO₂ の保水性による酸素供給の抑制や、NO₂ による不動態皮膜再生効果の影響が考えられる。また、80-0 と 80-20 の中間付近に 80-10 が推移していることから、LiNO₂ の添加率に応じて防錆効果が大きくなっていることが分かる。

供試体解体後の鉄筋の腐食状況および腐食面積率を表-3 および腐食面積率を図-10 に示す。なお、表-3 の腐食状況の写真は各ケースで最も腐食が認められる箇所のものであり、表中の数値はその鉄筋のものである。図-10 は 3 体の試験体中の鉄筋の平均を示したものである。腐食面積率より、50-0 と比較して 80-0 は腐食が生じていたことが確認された。一方、LiNO₂ を添加した場合には腐食面積率が大きく低下していた。この防錆効果は LiNO₂ 添加率に依存していると考えられ、特に 80-20 では、被覆部と鉄筋の境目あたりにわずかな点錆が見られる程度であり、ほぼ腐食が生じなかった。また、LiNO₂ の保水性によりカソード抑制が先行し、アノード抑制に切り替わることが報告されている¹⁵⁾。本研究において 80-20 ではカソード抑制が発揮されている段階であると考

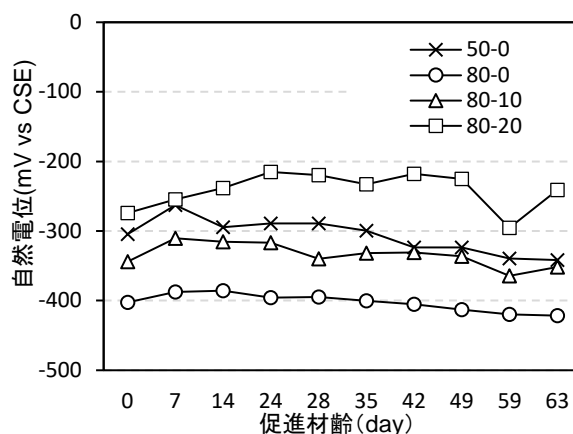


図-9 自然電位

表-3 鉄筋の様子および腐食面積

Specimen	腐食面積率 (%)
50-0	32.5%
80-0	66.2%
80-10	18.1%
80-20	1.9%

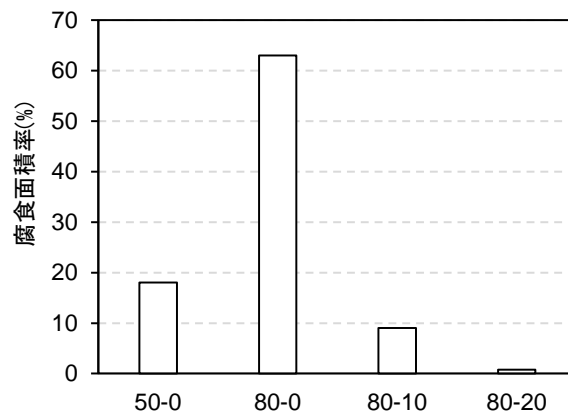


図-10 腐食面積率と腐食質量

えられ、より長期での防錆効果が発揮されることも期待される。

4. まとめ

本研究では単位セメント量を大幅に低減して、結合材として高炉スラグ微粉末 (BFS) を多量に使用するとともに、亜硝酸リチウム (LiNO₂) を添加した低炭素型コンクリートの諸特性として、強度特性、中性化特性および炭素固定化特性、腐食特性について検討を行った。以下に、本研究の範囲で得られた結果をまとめる。

- (1) LiNO₂ の添加により、BFS をセメント代替で 80%

使用した場合でも置換率 50%と同等の圧縮強度が得られた。

- (2) BFS をセメント代替で 80%使用した場合の強度増進の傾向は、LiNO₂ を未添加のものと添加したものでは異なり、LiNO₂ を添加した場合は材齢 7 日以降の強度の伸び率が小さくなった。
- (3) LiNO₂ の添加により中性化抵抗性と炭素固定化能力が向上した。また、添加率の増加に伴って効果が増すことが示された。
- (4) 塩分供給下における腐食抵抗性について検討した結果、BFS を 80%置換した場合、50%置換と比べて鉄筋が腐食しやすくなったが、LiNO₂ の添加により防錆効果が向上し、20%置換した場合にはほぼ腐食が生じなかった。
- (5) 以上の結果より、BFS を多量に使用したコンクリートに LiNO₂ を添加することで、強度発現性や中性化の抑制に寄与すると共に炭素固定化能力を向上させ、さらに鉄筋の防錆効果も向上させることが認められた。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 22K04274 (研究代表者：檀原弘貴) の助成を受けて実施したものです。ここに付記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) 萩野正貴, 大脇英司, 白根勇二, 中村英佑, 低炭素型コンクリートの耐久性と性能評価方法の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.211-216, 2015
- 2) 伊代田岳史, 高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート, コンクリート工学, Vol.52, No.5, pp.409-414, 2014
- 3) 坂井悦郎, 安齋剛史, 新大軌, 池尾陽作, 初期水和性状を考慮した高炉スラグ高含有セメントの材料設計, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.20-26, 2011
- 4) 和地正浩, 米沢敏男, 三井健郎, 井上和政, 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの物性に及ぼす SO₃ 量の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.203-208, 2011
- 5) 松田芳範, 上田洋, 石田哲也, 岸利治, 実構造物調査に基づく中性化に与えるセメントおよび水分の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.629-634, 2022
- 6) 山田正健, 檀原弘貴, 添田政司, 久保田崇嗣, 中性化に対する亜硝酸リチウムの抑制機構の検討, Cement Science and Concrete Technology, Vol.71, No.1, pp.525-531, 2017
- 7) Hiroataka Hazehara et al., Neutralization inhibition mechanism of lithium nitrite and its effect on the microstructure of mortar, Construction and Building Materials, Vol.264, 120586, pp.1-11, 2020
- 8) Hiroataka Hazehara et al., Study on the effectiveness against corrosion of nitrite, International Congerence on the Regeneration and Consrvation of Concrete Structures (RCCS), 2015
- 9) 橋本学, 倉田和英, 大塚勇介, 檀康弘, 41 年経過した高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの長期耐久性に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.30, pp.77-84, 2019
- 10) 喜多雄士, 西博貴, 皆川浩, 久田真, 養生が異なるコンクリートの材齢 1 年後の諸物性の変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.617-622, 2011
- 11) 伊代田岳史, 檀康弘, 川端雄一郎, 濱田秀則, 高炉コンクリートの耐久性における養生敏感性, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.111-116, 2008
- 12) 日本道路協会, 道路橋示方書・同解説 I 共通編 (平成 29 年 11 月) Ver.1.00, p46, 2017
- 13) 豊村恵理, 伊代田岳史, 異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.769-774, 2013
- 14) 加古裕之, 土屋直子, ペソソチョル, 兼松学, 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの中性化評価に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.207-212, 2016
- 15) 末永太一, 檀原弘貴, 山田悠二, 添田政司, 高炉スラグ微粉末を高置換したコンクリートの腐食特性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.154-159, 2023